

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. Oktober 2003 (16.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/084491 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A61K 7/06**

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP03/03735**

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. April 2003 (10.04.2003)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
102 15 858.4 10. April 2002 (10.04.2002) **DE**

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **MNEMOSCIENCE GMBH** [DE/DE]; Paulwelstr.
19, 52074 Aachen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **LENDLEIN, An-
dreas** [DE/DE]; Sundgauerstr. 142, 14167 Berlin (DE).
GRASSER, Werner [DE/DE]; Templergarten 29, 52062
Aachen (DE). **KRATZ, Karl** [DE/DE]; Pestalozzistrasse
11, 41236 Mönchengladbach (DE). **KRAUSE, Thomas**
[DE/DE]; Eberstädter Kirchstrasse 16, 64297 Darmstadt
(DE). **KALBFLEISCH, Axel** [DE/DE]; Am Kaiser-
schlag 80, 64295 Darmstadt (DE). **LANG, Günther**
[DE/DE]; Auf der Roten Erde 10, 64354 Reinheim (DE).
ALLWOHN, Jürgen [DE/DE]; Gartenstrasse 5, 65558
Burgschwalbach (DE). **BURGHHAUS, Johannes** [DE/DE];
Raibacher Tal 21, 64823 Gross-Umstadt (DE). **SENDEL-
BACH, Gerhard** [DE/DE]; Robert-Koch-Str. 22, 64297
Darmstadt (DE). **MATTINGER, Detlef** [DE/DE]; Am

Muehlgraben 5, 64404 Bickenbach (DE). **UHL, Stefan**
[DE/DE]; Pulverhäuser Weg 82, 64295 Darmstadt (DE).

(74) Anwälte: **HAMMER, Jens** usw.; Grünecker, Kinkeldey,
Stockmair & Schwanhäuser, Maximilianstrasse 58, 80538
München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): **AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO,
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.**

(84) Bestimmungsstaaten (regional): **ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).**

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: **METHOD FOR TREATING HAIR WITH FORM MEMORY POLYMERS**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HAARBEHANDLUNG MIT FORMGEDÄCHTNISPOLYMEREN**

(57) Abstract: A method for achieving a reproducible hair shaping using form memory polymers is disclosed. A composition comprising a macromer or pre-polymer which may be cross-linked to give a form memory polymer is applied to the hair, the hair is shaped in a particular (permanent) form and the permanent form fixed by means of chemical cross-linking of the macromer or pre-polymer to generate a form memory polymer. The macromers or pre-polymers comprise regions which may be cross-linked by means of chemical bonds and non-chemically cross-linkable thermoplastic regions. The form memory polymers have at least one transition temperature T_{trans} . In addition to the permanent hair style a second (temporary) style can also be generated. Furthermore a method is disclosed for the reproduction of a previously programmed permanent hair style which has been transiently transformed into a temporary form or otherwise misshapen.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Erzielung einer abrufbaren Haarumformung unter Verwendung von Formgedächtnispolymeren beschrieben. Hierbei wird eine Zusammensetzung, welche ein zu einem Formgedächtnispolymer vernetzbares Makromer bzw. Prepolymer enthält, auf das Haar aufgebracht, das Haar wird in eine bestimmte (permanente) Form gebracht und anschließend wird die permanente Form durch chemische Vernetzung des Makromers bzw. Prepolymers unter Ausbildung eines Formgedächtnispolymers fixiert. Die Makromere oder Prepolymere enthalten durch chemische Bindungen vernetzbare Bereiche sowie nicht chemisch vernetzbare thermoplastische Bereiche. Die Formgedächtnispolymere weisen mindestens eine Übergangstemperatur T_{trans} auf. Zusätzlich zu der permanenten Frisurenform kann eine zweite (temporäre) Form aufgeprägt werden. Weiterhin wird ein Verfahren beschrieben zur Wiederherstellung einer zuvor programmierten, permanenten Frisurenform, welche vorübergehend in eine temporäre Form umgeformt oder anderweitig deformiert wurde.

WO 03/084491 A1

Verfahren zur Haarbehandlung mit Formgedächtnispolymeren

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Erzielung einer abrufbaren Haarumformung unter Verwendung von
5 Formgedächtnispolymeren.

Bei der Formgebung von Haaren wird im allgemeinen zwischen temporärer und dauerhafter, permanenter Haarverformung unterschieden. Eine temporäre Haarverformung erfolgt in der Regel
10 unter Verwendung von Zusammensetzungen auf Basis von Lösungen oder Dispersionen haarfestigender Polymere. Derartige Produkte verleihen den Haaren durch den Polymerzusatz mehr oder weniger Halt, Volumen, Elastizität, Sprungkraft und Glanz. Diese Stylingprodukte erleichtern z.B. als Gel die Formgebung und
15 Erstellung der Frisur, verbessern als Haarspray den Stand einer erstellten Frisur und erhöhen als Festigerschaum das Volumen des Haares. Nachteilig ist, dass die gewünschten Effekte nur von relativ kurzer Dauer sind und durch äußere Einflüsse wie Kämmen, Wind, hohe Luftfeuchtigkeit oder Kontakt mit Wasser rasch wieder
20 verloren gehen. Eine permanente Haarverformung erfolgt in der Regel durch eine Dauerwellbehandlung. Hierbei werden Disulfidbindungen im Haar reduktiv gespalten, das Haar in die neue Form gebracht und durch oxidative Bildung neuer Disulfidbindungen fixiert. Nachteilig ist, dass durch die erforderliche chemische
25 Behandlung des Haares mit Reduktions- und Oxidationsmitteln eine Beeinträchtigung der Haarstruktur nicht vermieden werden kann. Ein weiterer Nachteil der bisher bekannten Verfahren zur Haarumformung ist, dass es nicht möglich ist, eine Umformung in relativ einfacher Weise rückgängig zu machen, d.h. von einer Frisurenform
30 ohne aufwändige Neuerstellung zu einer anderen zu gelangen.

Aus der JP 04-41416 sind Haarkosmetika bekannt, welche bestimmte lineare Polyurethane mit einer Glasübergangstemperatur T_g von 40-90°C enthalten. Das beschriebene Verfahren zur Haarbehandlung

entspricht einer Behandlung mit einem typischen Thermoplasten.

Nach Auftragen der Zusammensetzung wird oberhalb von T_g die

Frisurenform erstellt und durch Abkühlen unter T_g fixiert. Bei

erneutem erwärmen oberhalb T_g erweicht das Polymer und eine neue

- 5 Frisur kann erstellt werden. Ein Verfahren für eine abrufbare, reversible Haarumformung wird nicht beschrieben. Die Eigenschaften der linearen Polyurethane sind für eine Anwendung zur abrufbaren Haarumformung unzureichend.

- 10 Die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Aufgabe bestand darin, ein Verfahren und die hierfür erforderlichen Produkte für eine abrufbare Haarverformung mit hohem Wiederherstellungsgrad einer programmierten Frisurenform zur Verfügung zu stellen. Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein Verfahren zur Verfügung zu
- 15 stellen, mit dem es möglich ist, eine dauerhafte Haarumformung ohne schädigenden Eingriff in die Haarstruktur zu erreichen. Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches ermöglicht, temporäre Umformungen mehrfach in einfacher Weise rückgängig zu machen und mit hoher Genauigkeit zu
- 20 einer zuvor erstellten, programmierten, permanenten Frisurenform zurückzukehren. Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches ermöglicht, in einfacher Weise und mit hoher Genauigkeit auf äußere Einflüsse zurückzuführende Deformationen einer Frisur rückgängig zu machen und zu einer zuvor
- 25 erstellten, programmierten, permanenten Frisurenform zurückzukehren.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Haarbehandlung, wobei

- 30 - eine Zusammensetzung, welche mindestens ein vernetzbares Makromer, welches nach Vernetzung ein Formgedächtnispolymer bildet, auf das Haar aufgebracht wird, wobei das Makromer
- a) vernetzbare Bereiche enthält, die durch chemische Bindungen vernetzbar sind und

b) thermoplastische Bereiche enthalten, die nicht chemisch vernetzbar sind,

- vorher, gleichzeitig oder anschließend das Haar in eine bestimmte (permanente) Form gebracht wird und
- 5 - anschließend die Form durch chemische Vernetzung des Makromers unter Ausbildung des Formgedächtnispolymers fixiert wird, wobei das Formgedächtnispolymer mindestens eine Übergangstemperatur T_{trans} aufweist.

- 10 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Aufprägung einer zweiten Frisurenform auf eine einprogrammierte, abrufbare erste Frisurenform. Hierbei wird zunächst eine durch das oben genannte Verfahren programmierte Frisur (permanente Form) auf eine Temperatur oberhalb T_{trans} erwärmt. Anschließend wird das
- 15 Haar in die gewünschte zweite (temporäre) Form gebracht und die zweite Form wird durch Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb T_{trans} fixiert.

- Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur
- 20 Wiederherstellung einer zuvor durch das oben genannte Verfahren einprogrammierten ersten Frisur (permanente Form). Hierfür wird eine Frisur in einer temporären Form oder eine durch Kaltverformung deformierte Frisur auf eine Temperatur oberhalb T_{trans} erwärmt.

25

- Formgedächtnispolymere im Sinne der Erfindung sind Polymere, aus denen sich Materialien herstellen lassen mit der Eigenschaft, dass sich ihnen eine beliebige Form (permanente Form) aufprägen läßt, in die sie sich nach einer Deformation oder nach Aufprägen einer
- 30 zweiten Form (temporäre Form) spontan und ohne äußere Krafteinwirkung durch blosses Erwärmen oder durch einen anderen energetischen Stimulus zurückverwandeln. Deformation und Rückverwandlung (recovery) sind dabei mehrfach möglich. Der Grad der Erreichung der ursprünglichen, permanenten Form ist bei einem

- ersten Relaxationszyklus, bestehend aus Deformation und Rückverwandlung, in der Regel etwas geringer als bei nachfolgenden Zyklen, vermutlich wegen der Beseitigung von anfänglich noch vorhandenen Fehlstellen, Texturen etc.. Ein besonders hoher
- 5 Rückverwandlungsgrad wird dann aber bei den nachfolgenden Relaxationszyklen erreicht. Der Grad der Rückverwandlung beträgt beim ersten Relaxationszyklus vorzugsweise mindestens 30%, besonders bevorzugt mindestens 50% und bei den nachfolgenden Relaxationszyklen vorzugsweise mindestens 60%, besonders bevorzugt
- 10 mindestens 80%. Er kann aber auch 90% und mehr betragen. Der Grad der Rückverwandlung kann gemessen werden wie bei üblichen curl retention Messungen durch einfache Längenmessung einer behandelten Haarlocke oder durch bekannte, geeignete Zug-Dehnungs-Experimente.
- 15 Zu Formgedächtnispolymeren vernetzbare Makromere bzw. Prepolymere im Sinne der Erfindung sind Polymere oder Oligomere, bei denen das Fixieren einer aufgeprägten permanenten Form dadurch erfolgt, dass einzelne Polymer- oder Oligomerstränge durch chemische Bindungen miteinander verknüpft werden. Die Vernetzung über chemische
- 20 Bindungen kann über ionische oder kovalente Bindungen erfolgen. Die Vernetzungsreaktion kann eine beliebige chemische Reaktion, z.B. eine Salzbildungsreaktion, eine Kondensationreaktion, eine Additionsreaktion, eine Substitutionsreaktion oder eine radikalisch oder photochemisch induzierte Reaktion sein. Die
- 25 Vernetzungsreaktion kann mittels geeigneter Katalysatoren oder Initiatoren oder katalysatorfrei erfolgen. Sie kann durch eine geeignete Energiequelle ausgelöst werden, z.B. durch elektromagnetische Strahlung, Ultraschall, Wärme oder mechanische Energie. Eine Kombination zweier oder mehrerer Startverfahren kann
- 30 gegebenenfalls zur Erhöhung der Effizienz oder der Geschwindigkeit der Vernetzungsreaktion eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß geeignete Formgedächtnispolymere weisen mindestens eine Übergangstemperatur T_{trans} auf. Hierbei kann es sich um eine

Schmelztemperatur T_m oder um eine Glasübergangstemperatur T_g handeln. Oberhalb von T_{trans} weist das Polymer ein niedrigeres Elastizitätsmodul auf als unterhalb von T_{trans} . Das Verhältnis der Elastizitätsmodule unter- und oberhalb von T_{trans} ist vorzugsweise
5 mindestens 20. Die Übergangstemperatur T_{trans} ist vorzugsweise größer als Raumtemperatur (20°C), insbesondere mindestens 30°C, besonders bevorzugt mindestens 40°C und ist diejenige Temperatur, bei deren Überschreiten die spontane Rückbildung der permanenten Form aus der deformierten oder aus der temporären Form erfolgt.

10

Frisur oder Frisurenform im Sinne der Erfindung ist breit zu verstehen und umfaßt beispielsweise auch den Grad der Wellung oder den Grad der Glattheit von Haaren. Eine programmierte Frisur im Sinne der Erfindung ist eine Ansammlung von Haaren, die durch
15 vernetzte und in einer permanenten Form fixierte Formgedächtnispolymere eine bestimmte Form aufweisen.

Wiederherstellung einer programmierten Frisur im Sinne der Erfindung bedeutet, dass sich die programmierte Frisur nach einer Deformation wieder zu vorzugsweise mindestens 60%, besonders
20 bevorzugt mindestens 80% zurückbildet, bezogen auf die Form, die nach einem ersten Relaxationszyklus entsteht. Der Grad der Wiederherstellung kann beispielsweise durch Längenmessung einer Haarlocke oder einer Haarsträhne erfolgen.

25 Geeignete, zu Formgedächtnispolymeren chemisch vernetzbare Makromere oder Prepolymere sind Makromonomere, die polymerisiert oder durch einzelne chemische Bindungen vernetzt werden können. Die chemisch vernetzten Polymere werden in der WO 99/42147 auch als Thermosetpolymere bezeichnet. Die in der WO 99/42147
30 beschriebenen Makromere und Thermosetpolymere sind erfindungsgemäß geeignet und Bestandteil dieser Anmeldung. Weiche, thermoplastische Segmente (Schaltsegmente) mit einer Übergangstemperatur T_{trans} sind durch chemische, vorzugsweise kovalente Bindungen vernetzt. Es werden also Schaltsegmente und

- Netzpunkte benötigt, wobei die Netzpunkte die permanente Form fixieren und die Schaltsegmente die temporäre Form. Der Formgedächtniseffekt beruht auf der Änderung der Elastizität bei über- oder unterschreiten der T_{trans} . Das Verhältnis der
- 5 Elastizitätsmodule unter- und oberhalb von T_{trans} ist vorzugsweise mindestens 20. Je größer dieses Verhältnis, umso ausgeprägter ist der Formgedächtniseffekt. Es lassen sich vier Typen von Thermosetpolymeren mit Formgedächtniseigenschaften unterscheiden: Netzwerkpolymere, durchdringende Netzwerke, semi-durchdringende
- 10 Netzwerke und gemischt durchdringende Netzwerke. Netzwerkpolymere können gebildet werden durch kovalente Verknüpfung von Macromonomeren, d.h. von Oligomeren oder Polymeren mit verknüpfbaren, reaktiven Endgruppen, vorzugsweise ethylenisch ungesättigten, radikalisch oder photochemisch reaktiven
- 15 Endgruppen. Die Vernetzungsreaktion kann z.B. durch licht- oder wärmesensitive Initiatoren, durch Red-Ox-Systeme oder deren Kombinationen oder initiatorfrei, z.B. durch UV-Licht, Wärme oder mechanischen Energieeintrag gestartet werden. Durchdringende Netzwerke werden gebildet aus mindestens zwei Komponenten, die
- 20 jede für sich aber nicht untereinander vernetzt sind. Gemischt durchdringende Netzwerke werden gebildet aus mindestens zwei Komponenten, wobei eine Komponente durch chemische Bindungen und eine andere Komponente durch physikalische Wechselwirkungen vernetzt ist. Semi-durchdringende Netzwerke werden gebildet aus
- 25 mindestens zwei Komponenten, von denen eine chemisch vernetzbar und die andere nicht vernetzbar ist und beide Komponenten nicht durch physikalische Methoden getrennt werden können.
- Grundsätzlich geeignet sind alle synthetischen oder natürlichen
- 30 Oligomere und Polymere mit reaktiven End- oder Seitengruppen, welche dem vernetzten Formgedächtnispolymer eine geeignete Übergangstemperatur T_{trans} und geeignete Elastizitätsmodule ober- und unterhalb von T_{trans} verleihen und wobei die End- oder Seitengruppen entweder bereits bei der Herstellung oder

anschließend durch eine Derivatisierung in einer reaktiven Form vorliegen, die eine Vernetzungsreaktion mit den o.g. Methoden zulassen. Geeignete Makromere sind z.B. solche der allgemeinen Formel



wobei A1 und A2 für reaktive, chemisch vernetzbare Gruppen stehen und $-(X)_n-$ für ein divalentes, thermoplastisches Polymer- oder Oligomersegment steht. A1 und A2 sind bevorzugt Acrylat- oder Methacrylatgruppen. Das Segment $(X)_n$ steht vorzugsweise für
10 Polyester-, Oligoester-, Polyalkylenglykol-, Oligoalkylenglykol-, Polyalkylencarbonat- und Oligoalkylencarbonatsegmente, wobei die Alkylengruppen vorzugsweise Ethylen- oder Propylengruppen sind. Geeignete Makromonomere zur Bildung von Thermosetpolymeren mit Formgedächtniseigenschaften sind Oligo- oder Poly(ϵ -caprolactone),
15 Oligo- oder Polylactide, Oligo- oder Polyalkylenglykole, z.B. Polyethylen- oder Polypropylenglykol oder deren Blockcopolymere, wobei die genannten Polymere oder Oligomere end- oder seitenständig mit mindestens zwei radikalisch polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Gruppen, beispielsweise Acrylaten oder
20 Methacrylaten substituiert sind.

Bei den Polymersegmenten kann es sich um von natürlichen Polymeren wie z.B. Proteinen oder Polysacchariden abgeleitete Segmente handeln. Es kann sich auch um synthetische Polymerblöcke handeln.
25 Geeignete natürliche Polymersegmente sind Proteine wie Zein, modifiziertes Zein, Casein, Gelatin, Gluten, Serum albumin oder Collagen, sowie Polysaccharide wie Alginate, Cellulosen, Dextran, Pullulan oder Polyhyaluronsäure sowie Chitin, Poly(3-hydroxyalkanoat), insbesondere Poly(β -hydroxybutyrat), Poly(3-hydroxyoctanoate) oder Poly(3-hydroxyfettsäuren). Geeignet sind
30 auch Derivate natürlicher Polymersegmente, z.B. alkylierte, hydroxyalkylierte, hydroxylierte oder oxidierte Modifikationen. Synthetisch modifizierte natürliche Polymere sind z.B. Cellulose-derivate wie Alkylcellulosen, Hydroxyalkylcellulosen, Cellu-

loseether, Celluloseester, Nitrocellulosen, Chitosan oder Chitosanderivate, die z.B. durch N- oder/und O-Alkyl- oder Hydroxyalkylsubstitution erhalten werden. Beispiele sind Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, Hydroxybutylmethylcellulose, Celluloseacetat, Cellulosepropionat, Celluloseacetatbutyrat, Celluloseacetatphthalat, Carboxymethylcellulose, Cellulose-triacetat oder Cellulosesulfat Natriumsalz. Diese werden nachfolgend zusammenfassend als "Cellulosen" bezeichnet.

10

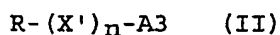
Geeignete synthetische Polymerblöcke sind Polyphosphazene, Poly(vinylalkohole), Polyamide, Polyesteramide, Polyaminosäuren, Polyanhydride, Polycarbonate, Polyacrylate, Polyalkylene, Polyacrylamide, Polyalkylenglycole, Polyalkylenoxide, Polyalkylenterephthalate, Polyorthoester, Polyvinylether, Polyvinylester, Polyvinylhalogenide, Polyvinylpyrrolidon, Polyester, Polylactide, Polyglycolide, Polysiloxane, Polyurethane sowie deren Copolymere. Beispiele geeigneter Polyacrylate sind Poly(methylmethacrylat), Poly(ethylmethacrylat), Poly(butylmethacrylat), Poly(isobutylmethacrylat), Poly(hexylmethacrylat), Poly(isodecylmethacrylat), Poly-(laurylmethacrylat), Poly(phenylmethacrylat), Poly(methylacrylat), Poly(isopropylacrylat), Poly(isobutylacrylat) oder Poly(octadecylacrylat). Geeignete synthetische, leicht biologisch abbaubare Polymersegmente sind Polyhydroxysäuren wie Polylactide, Polyglycolide und deren Copolymere, Poly(ethylenterephthalat); Poly(hydroxybutansäure); Poly(hydroxyvaleriansäure); Poly[lactid-co-(ϵ -caprolacton)]; Poly[glycolid-co-(ϵ -caprolacton)]; Polycarbonate, Poly(aminosäuren); Poly(hydroxyalkanoate); Polyanhydride; Polyorthoester sowie deren Mischungen und Copolymere. Beispiele schlechter biologisch abbaubarer Polymersegmente sind Poly(methacrylsäure), Poly(acrylsäure), Polyamide, Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol,

30

Polyvinylchlorid, Polyvinylphenol sowie deren Mischungen und Copolymere.

Erfindungsgemäße Zusammensetzungen für die Haarbehandlung
5 enthalten mindestens eines der oben genannten, zu
Formgedächtnispolymeren vernetzbaren Makromere oder Prepolymere in
einer Menge von vorzugsweise 0,01 bis 25 Gew.%, besonders
bevorzugt von 0,1 bis 15 Gew.% in einem geeigneten flüssigen
Medium. Die Zusammensetzung kann als Lösung, Dispersion, Emulsion,
10 Suspension oder Latex vorliegen. Das flüssige Medium ist
vorzugsweise kosmetisch akzeptabel und physiologisch unbedenklich.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die
Zusammensetzung eine Mischung aus (A) Makromeren die mit
15 mindestens zwei reaktiven, vernetzbaren Gruppen substituiert sind
und (B) Makromeren, die mit nur einer reaktiven Gruppe
substituiert sind. Geeignete zusätzliche Makromere sind z.B.
solche der allgemeinen Formel



20 wobei R für einen monovalenten organischen Rest, A₃ für eine
reaktive, chemisch vernetzbare Gruppe und -(X')_n- für ein
divalentes, thermoplastisches Polymer- oder Oligomersegment steht.
A₃ ist vorzugsweise eine Acrylat- oder Methacrylatgruppe. Das
Segment (X')_n steht vorzugsweise für Polyalkylenglykole, deren
25 Monoalkylether sowie deren Blockcopolymere, wobei die
Alkylengruppen vorzugsweise Ethylen- oder Propylengruppen sind und
die Alkylgruppen vorzugsweise 1 bis 30 C-Atome aufweisen.
Besonders bevorzugt sind Mischungen aus (A) endständig an beiden
Enden mit Acryl- oder Methacrylsäure veresterten
30 Polyalkylenglykolen oder Polycaprolactonen und (B) endständig an
einem Ende mit Acryl- oder Methacrylsäure veresterten
Polyalkylenglykol-monoalkylethern, wobei die Alkylengruppen
vorzugseise Ethylen- oder Propylengruppen und die Alkylgruppen
vorzugsweise C₁- bis C₃₀-Alkylgruppen sind. Als Komponente (A)

- sind z.B. geeignet: Poly(ϵ -caprolacton)-dimethacrylat, Poly(DL-lactid)-dimethacrylat, Poly(L-lactid-co-glycolid)-dimethacrylat, Poly(ethylenglykol)dimethacrylat, Poly(propylen-glykol)dimethacrylat, PEG-block-PPG-block-PEG-dimethacrylat,
- 5 Poly(ethylenadipat)-dimethacrylat, Hexamethylencarbonat-dimethacrylat. Als Komponente (B) sind z.B. geeignet: Poly(ethylenglykol)monoacrylat, Poly(propylenglykol)monoacrylat und deren Monoalkylether.
- 10 Die erfindungsgemäße Zusammensetzung liegt im allgemeinen als Lösung oder Dispersion in einem geeigneten Lösungsmittel vor. Besonders bevorzugt sind wäßrige, alkoholische oder wäßrig-alkoholische Lösungsmittel. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. aliphatische C1- bis C4-Alkohole oder ein Gemisch von Wasser mit
- 15 einem dieser Alkohole. Es können jedoch auch andere organische Lösungsmittel eingesetzt werden, wobei insbesondere unverzweigte oder verzweigte Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Isopentan, cyclische Kohlenwasserstoffe wie Cyclopentan und Cyclohexan, organische lineare oder cyclische Ether, z.B. Tetrahydrofuran
- 20 (THF) oder flüssige organische Ester, z.B. Ethylacetat zu nennen sind. Weiterhin sind auch Lösungsmittel auf Silikonbasis geeignet, insbesondere Silikonöle auf Basis linearer oder cyclischer Polydimethylsiloxane (Dimethicone oder Cyclomethicone). Die Lösungsmittel liegen bevorzugt in einer Menge von 0,5 bis 99
- 25 Gew.%, besonders bevorzugt in einer Menge von 40 bis 90 Gew.% vor.

Erfindungsgemäße Zusammensetzungen können zusätzlich 0,01 bis 25 Gew.% mindestens eines haarpflegenden, haarfestigenden und/oder haarfärbenden Wirkstoffes enthalten.

30

Haarfestigende Wirkstoffe sind insbesondere die bekannten, herkömmlichen filmbildenden und haarfestigenden Polymeren. Das filmbildende und haarfestigende Polymer kann synthetischen oder natürlichen Ursprungs sein und nichtionischen, kationischen,

anionischen oder amphoteren Charakter haben. Ein derartiger Polymerzusatz, der in Mengen von 0,01 bis 25 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 15 Gew.% enthalten sein kann, kann auch aus einem Gemisch von mehreren
5 Polymerern bestehen und durch den Zusatz von weiteren Polymeren mit verdickender Wirkung in seinen haarfestigenden Eigenschaften modifiziert werden. Unter filmbildenden, haarfestigenden Polymeren werden erfindungsgemäß solche Polymere verstanden, die bei
10 Anwendung in 0,01 bis 5%-iger wäßriger, alkoholischer oder wäßrig-alkoholischer Lösung in der Lage sind, auf dem Haar einen Polymerfilm abzuscheiden und auf diese Weise das Haar zu festigen.

Als geeignete synthetische, nichtionische, filmbildende, haarfestigende Polymere können in dem erfindungsgemäßen Haar-
15 behandlungsmittel Homopolymere des Vinylpyrrolidons, Homopolymere des N-Vinylformamids, Copolymerisate aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat, Terpolymere aus Vinylpyrrolidon, Vinylacetat und Vinylpropionat, Polyacrylamide, Polyvinylalkohole, oder Polyethylenglykole mit einem Molekulargewicht von 800 bis 20.000
20 g/mol eingesetzt werden. Unter den geeigneten synthetischen, filmbildenden anionischen Polymeren sind zu nennen Crotonsäure/Vinylacetat Copolymere und Terpolymere aus Acrylsäure, Ethylacrylat und N-t-Butylacrylamid. Natürliche filmbildende Polymere oder daraus durch chemische Umwandlung hergestellte
25 Polymere können in dem erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel ebenfalls eingesetzt werden. Bewährt haben sich niedermolekulares Chitosan mit einem Molekulargewicht von 30.000 bis 70.000 g/mol oder hochmolekulares Chitosan, organolösliche Derivate des Chitosans, Gemische aus Oligo-, Mono- und Disacchariden,
30 chinesisches Balsamharz, Cellulosederivate wie Hydroxypropylcellulose mit einem Molekulargewicht von 30.000 bis 50.000 g/mol, oder Schellack in neutralisierter oder unneutralisierter Form. Auch amphotere Polymere können in dem erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel eingesetzt werden.

Geeignet sind z. B. Copolymere aus Octylacrylamid, t-Butylaminoethylmethacrylat sowie zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und deren einfachen Estern.

Unter den kationischen Polymeren, die erfindungsgemäß eingesetzt

- 5 werden können, sind Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats- und -methacrylats, wie beispielsweise mit Diethylsulfat quaternierte Vinylpyrrolidon/Dimethylaminomethacrylat Copolymere zu nennen. Weitere kationische Polymere sind beispielsweise das Copolymerisat
- 10 des Vinylpyrrolidons mit Vinylimidazoliummethochlorid, das Terpolymer aus Dimethyldiallylammoniumchlorid, Natriumacrylat und Acrylamid, das Terpolymer aus Vinylpyrrolidon, Dimethylaminoethylmethacrylat und Vinylcarprolactam, das quaternierte Ammoniumsalz, hergestellt aus Hydroxyethylcellulose und einem mit
- 15 Trimethylammonium substituierten Epoxid, das Vinylpyrrolidon/Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid Copolymer und diguaternäre Polydimethylsiloxane.

- Die Konsistenz des erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittels kann
- 20 durch den Zusatz von Verdickern erhöht werden. Hierfür sind beispielsweise Homopolymere der Acrylsäure mit einem Molekulargewicht von 2.000.000 bis 6.000.000 g/mol geeignet. Auch Copolymere aus Acrylsäure und Acrylamid (Natriumsalz) mit einem Molekulargewicht von 2.000.000 bis 6.000.000 g/mol, Sclerotium Gum
- 25 und Copolymere der Acrylsäure und der Methacrylsäure sind geeignet.

- Ein erfindungsgemäßes kosmetisches Mittel kann in verschiedenen Applikationsformen Anwendung finden, wie beispielsweise in Form
- 30 einer Lotion, einer Sprühlotion, einer Creme, eines Gels, eines Gelschaums, eines Aerosolsprays, eines Nonaerosolsprays, eines Aerosolschaums, eines Nonaerosolschaums, einer O/W- oder W/O-Emulsion, einer Mikroemulsion oder eines Haarwachses.

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines Aerosolsprays vorliegt, so enthält es zusätzlich 15 bis 85 Gew.%, bevorzugt 25 bis 75 Gew.% eines Treibmittels und wird in einem Druckbehälter mit Sprühkopf abgefüllt. Als Treibmittel sind

5 niedere Alkane, wie z.B. n-Butan, Isobutan und Propan, oder auch deren Gemische sowie Dimethylether oder Fluorkohlenwasserstoffe wie F 152a (1,1-Difluorethan) oder F 134 (Tetrafluorethan) sowie ferner bei den in Betracht kommenden Drücken gasförmig vorliegende Treibmittel, wie N₂, N₂O und CO₂ sowie Gemische der vorstehend

10 genannten Treibmittel geeignet.

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines versprühbaren Non-Aerosol Haarsprays vorliegt, so wird es mit Hilfe einer geeigneten mechanisch betriebenen Sprühvorrichtung

15 versprüht. Unter mechanischen Sprühvorrichtungen sind solche Vorrichtungen zu verstehen, welche das Versprühen einer Zusammensetzung ohne Verwendung eines Treibmittels ermöglichen. Als geeignete mechanische Sprühvorrichtung kann beispielsweise eine Sprühpumpe oder ein mit einem Sprühventil versehener

20 elastischer Behälter, in dem das erfindungsgemäße kosmetische Mittel unter Druck abgefüllt wird, wobei sich der elastische Behälter ausdehnt und aus dem das Mittel infolge der Kontraktion des elastischen Behälters bei Öffnen des Sprühventils kontinuierlich abgegeben wird, verwendet werden.

25 Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines Haarschaumes (Mousse) vorliegt, so enthält es mindestens eine übliche, hierfür bekannte schaumgebende Substanz. Das Mittel wird mit oder ohne Hilfe von Treibgasen oder chemischen Treibmitteln

30 verschäumt und als Schaum in das Haar eingearbeitet und ohne Ausspülen im Haar belassen. Ein erfindungsgemäßes Produkt weist als zusätzliche Komponente eine Vorrichtung zum Verschäumen der Zusammensetzung auf. Unter Vorrichtungen zum Verschäumen sind solche Vorrichtungen zu verstehen, welche das Verschäumen einer

Flüssigkeit mit oder ohne Verwendung eines Treibmittels ermöglichen. Als geeignete mechanische Schäumvorrichtung kann beispielsweise ein handelsüblicher Pumpschäumer oder ein Aerosolschaumkopf verwendet werden.

5

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines Haargels vorliegt, so enthält es zusätzlich mindestens eine gelbildende Substanz in einer Menge von vorzugsweise 0,05 bis 10, besonders bevorzugt von 0,1 bis 2 Gew.%. Die Viskosität des Gels beträgt vorzugsweise von 100 bis 50.000 mm²/s, besonders bevorzugt von 1.000 bis 15.000 mm²/s bei 25°C, gemessen als dynamische Viskositätsmessung mit einem Bohlin Rheometer CS, Messkörper C25 bei einer Schergeschwindigkeit von 50 s⁻¹.

15

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines Haarwachses vorliegt, so enthält es zusätzlich wasserunlösliche Fett- oder Wachsstoffe oder Stoffe, die der Zusammensetzung eine wachsähnliche Konsistenz verleihen, in einer Menge von vorzugsweise 0,5 bis 30 Gew.%. Geeignete wasserunlösliche Stoffe sind beispielsweise Emulgatoren mit einem HLB-Wert unterhalb von 7, Silikonöle, Silikonwachse, Wachse (z.B. Wachsalkohole, Wachssäuren, Wachsester, sowie insbesondere natürliche Wachse wie Bienenwachs, Carnaubawachs, etc.), Fettalkohole, Fettsäuren, Fettsäureester oder hochmolekulare Polyethylenglykole mit einem Molekulargewicht von 800 bis 20.000, vorzugsweise von 2.000 bis 10.000 g/mol.

25

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form einer Haarlotion vorliegt, so liegt es als im wesentlichen nicht-viskose oder gering viskose, fließfähige Lösung, Dispersion oder Emulsion mit einem Gehalt an mindestens 10 Gew.%, vorzugsweise 20 bis 95 Gew.% eines kosmetisch verträglichen Alkohols vor. Als Alkohole können insbesondere die für kosmetische Zwecke üblicherweise

30

verwendeten niederen C1- bis C4-Alkohole wie z.B. Ethanol und Isopropanol verwendet werden.

5 Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form einer Haarcreme vorliegt, so liegt es vorzugsweise als Emulsion vor und enthält entweder zusätzlich viskositätsgebende Inhaltsstoffe in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.% oder die erforderliche Viskosität und cremige Konsistenz wird durch Micellbildung mit Hilfe von geeigneten Emulgatoren, Fettsäuren, Fettalkoholen, Wachsen etc. in
10 üblicher Weise aufgebaut.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Mittel in der Lage, gleichzeitig sowohl die Aufprägung einer abrufbaren Frisur als auch eine Haarfärbung zu ermöglichen. Das
15 Mittel ist dann als färbendes Haarbehandlungsmittel wie z.B. als Farbfestiger, Färbecreme, Färbeschaum etc. formuliert. Es enthält dann mindestens einen färbenden Stoff. Hierbei kann es sich um organische Farbstoffe, insbesondere um sogenannte direktziehnde Farbstoffe oder auch um anorganische Pigmente handeln.

20

Die Gesamtmenge an Farbstoffen beträgt in dem erfindungsgemäßen Mittel etwa 0,01 bis 7 Gew.%, vorzugsweise etwa 0,2 bis 4 Gew.%. Für das erfindungsgemäße Mittel geeignete direktziehende Farbstoffe sind beispielsweise Triphenylmethanfarbstoffe,
25 aromatische Nitrofarbstoffe, Azofarbstoffe, Chinonfarbstoffe, kationische oder anionische Farbstoffe. Geeignet sind:

Nitrofarbstoffe (blau):

1,4-Bis[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 1-(2-Hydroxyethyl)amino-2-nitro-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-benzol (HC Blue
30 No. 2), 1-Amino-3-methyl-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-6-nitrobenzol (HC Violet No. 1), 4-[Ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 12), 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-methoxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 11), 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-4-

[methyl-(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 10), 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-4-[ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 9), 1-(3-Hydroxypropylamino)-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Violet No. 2), 1-Methylamino-4-[methyl-(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 6), 2-((4-Amino-2-nitrophenyl)amino)-5-dimethylamino-benzoesäure (HC Blue No. 13), 1-(2-Aminoethylamino)-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 4-(Di(2-hydroxyethyl)amino)-2-nitro-1-phenylamino-benzol.

10

Nitrofarbstoffe (rot):

1-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 7), 2-Amino-4,6-dinitro-phenol, 1,4-Diamino-2-nitrobenzol (CI76070), 4-Amino-2-nitro-diphenylamin (HC Red No. 1), 1-Amino-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Red No. 13), 1-Amino-5-chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 4-Amino-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 3), 4-((2-Hydroxyethyl)methylamino)-1-(methylamino)-2-nitrobenzol, 1-Amino-4-((2,3-dihydroxypropyl)amino)-5-methyl-2-nitrobenzol, 1-Amino-4-(methylamino)-2-nitrobenzol, 4-Amino-2-nitro-1-((prop-2-en-1-yl)amino)-benzol, 4-Amino-3-nitrophenol, 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitrophenol, 4-[(2-Nitrophenyl)amino]phenol (HC Orange No. 1), 1-[(2-Aminoethyl)amino]-4-(2-hydroxyethoxy)-2-nitrobenzol (HC Orange No. 2), 4-(2,3-Dihydroxypropoxy)-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Orange No. 3), 1-Amino-5-chlor-4-[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 10), 5-Chlor-1,4-[di(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 11), 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4,6-dinitro-phenol, 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure, 2-[(4-Amino-2-nitrophenyl)amino]-benzoesäure, 2-Chlor-6-ethylamino-4-nitrophenol, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, 4-[(3-Hydroxypropyl)amino]-3-nitrophenol, 2,5-Diamino-6-nitropyridin, 6-Amino-3-((2-hydroxyethyl)amino)-2-nitropyridin, 3-Amino-6-((2-hydroxyethyl)amino)-2-nitropyridin, 3-Amino-6-(ethylamino)-2-nitropyridin, 3-((2-Hydroxyethyl)amino)-6-

(methylamino)-2-nitropyridin, 3-Amino-6-(methylamino)-2-nitropyridin, 6-(Ethylamino)-3-((2-hydroxyethyl) amino)-2-nitropyridin, 1,2,3,4-Tetrahydro-6-nitrochinoxalin, 7-Amino-3,4-dihydro-6-nitro-2H-1,4-benzoxazin (HC Red No. 14).

5

Nitrofarbstoffe (gelb):

- 1,2-Diamino-4-nitrobenzol (CI76020), 1-Amino-2-[(2-hydroxyethyl) amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 5), 1-(2-Hydroxyethoxy)-2-[(2-hydroxyethyl) amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 4), 1-[(2-Hydroxyethyl) amino]-2-nitrobenzol (HC Yellow No. 2), 2-(Di(2-hydroxyethyl) amino)-5-nitrophenol, 2-[(2-Hydroxyethyl) amino]-1-methoxy-5-nitrobenzol, 2-Amino-3-nitrophenol, 1-Amino-2-methyl-6-nitrobenzol, 1-(2-Hydroxyethoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzol, 2,3-(Dihydroxypropoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzol, 2-[(2-Hydroxyethyl) amino]-5-nitrophenol (HC Yellow No. 11), 3-[(2-Aminoethyl) amino]-1-methoxy-4-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Yellow No. 9), 1-[(2-Ureidoethyl) amino]-4-nitrobenzol, 4-[(2,3-Dihydroxypropyl) amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol (HC Yellow No. 6), 1-Chlor-2,4-bis[(2-hydroxyethyl) amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 10), 1-Amino-4-[(2-aminoethyl) amino]-5-methyl-2-nitrobenzol, 4-[(2-Hydroxyethyl) amino]-3-nitro-1-methylbenzol, 1-Chlor-4-[(2-hydroxyethyl) amino]-3-nitrobenzol (HC Yellow No. 12), 4-[(2-Hydroxyethyl) amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol (HC Yellow No. 13), 4-[(2-Hydroxyethyl) amino]-3-nitro-benzonitril (HC Yellow No. 14), 4-[(2-Hydroxyethyl) amino]-3-nitro-benzamid (HC Yellow No. 15) 3-[(2-Hydroxyethyl) amino]-4-methyl-1-nitrobenzol, 4-Chlor-3-[(2-hydroxyethyl) amino]-1-nitrobenzol.

Chinonfarbstoffe:

- 1,4-Di[(2,3-dihydroxypropyl) amino]-9,10-anthrachinon, 1,4-Di[(2-hydroxyethyl) amino]-9,10-anthrachinon (CI61545, Disperse Blue 23), 1-[(2-Hydroxyethyl) amino]-4-methylamino-9,10-anthrachinon (CI61505, Disperse Blue No. 3), 2-[(2-Aminoethyl) amino]-9,10-anthrachinon (HC Orange No. 5), 1-Amino-4-hydroxy-9,10-anthrachinon (CI60710, Disperse Red 15), 1-Hydroxy-4-[(4-methyl-2-

- sulfophenyl) amino] -9,10-anthrachinon, 7-Beta-D-glucopyranosyl-9,10-dihydro-1-methyl-9,10-dioxo-3,5,6,8-tetrahydroxy-2-anthracencarbonsäure (CI75470, Natural Red 4), 1-[(3-Aminopropyl) amino] -4-methylamino-9,10-anthrachinon (HC Blue No. 8), 1-[(3-Aminopropyl) amino] -9,10-anthrachinon (HC Red No. 8), 1,4-Diamino-2-methoxy-9,10-anthrachinon (CI62015, Disperse Red No. 11, Solvent Violet No. 26), 1,4-Dihydroxy-5,8-bis[(2-hydroxyethyl) amino] -9,10-anthrachinon (CI62500, Disperse Blue No. 7, Solvent Blue No. 69), 1,4-Diamino-9,10-anthrachinon (CI61100, Disperse Violet No. 1), 1-Amino-4-(methylamino)-9,10-anthrachinon (CI61105, Disperse Violet No. 4, Solvent Violet No. 12), 2-Hydroxy-3-methoxy-1,4-naphthochinon, 2,5-Dihydroxy-1,4-naphthochinon, 2-Hydroxy-3-methyl-1,4-naphthochinon, N-(6-((3-Chlor-4-(methylamino)phenyl) imino) -4-methyl-3-oxo-1,4-cyclohexadien-1-yl) harnstoff (HC Red No. 9), 2-((4-(Di(2-hydroxyethyl) amino) phenyl) amino) -5-((2-hydroxyethyl) amino) -2,5-cyclohexadien-1,4-dion (HC Green No. 1), 5-Hydroxy-1,4-naphthochinon (CI75500, Natural Brown No. 7), 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon (CI75480, Natural Orange No. 6), 1,2-Dihydro-2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indol-2-yliden)-3H-indol-3-on (CI73000), 4-((5-((2-Hydroxyethyl) amino-1-methyl-1H-pyrazol-4-yl) imino) -4,5-dihydro-5-((2-hydroxyethyl) imino) -1-methyl-1H-Pyrazol-sulfat (1:1), hydrat (1:1).
- 25 Basische Farbstoffe:
- 9-(Dimethylamino) -benzo[a]phenoxazin-7-ium-chlorid (CI51175; Basic Blue No. 6), Di[4-(diethylamino)phenyl][4-(ethyl-amino)naphthyl]carbenium-chlorid (CI42595; Basic Blue No. 7), Di-(4-(dimethylamino)phenyl) - (4-(methyl-phenylamino)naphthalin-1-yl) -carbenium-chlorid (CI42563; Basic Blue No. 8), 3,7-Di(dimethylamino)phenothiazin-5-ium-chlorid (CI52015 Basic Blue No. 9), Di[4-(dimethylamino)phenyl][4-(phenyl-amino)naphthyl]carbenium-chlorid (CI44045; Basic Blue No. 26), 2-[(4-(Ethyl(2-hydroxyethyl) amino) phenyl) azo] -6-methoxy-3-methyl-

- benzothiazolium-methylsulfat (CI11154; Basic Blue No. 41), 8-Amino-2-brom-5-hydroxy-4-imino-6-[(3-(trimethylammonio)phenyl)amino]-1(4H)-naphthalinon-chlorid (CI56059; Basic Blue No. 99), Bis[4-(dimethylamino)phenyl][4-(methylamino)phenyl]carbenium-chlorid (CI42535; Basic Violet No. 1), Tri(4-amino-3-methylphenyl)carbenium-chlorid (CI42520; Basic Violet No. 2), Tris[4-(dimethylamino)phenyl]carbenium-chlorid (CI42555; Basic Violet No. 3), 2-[3,6-(Diethylamino)dibenzopyranium-9-yl]-benzoesäurechlorid (CI45170; Basic Violet No. 10), Di(4-aminophenyl)(4-amino-3-methylphenyl)carbeniumchlorid (CI42510 Basic Violet No. 14), 1,3-Bis[(2,4-diamino-5-methylphenyl)azo]-3-methylbenzol (CI21010; Basic Brown No. 4), 1-[(4-Aminophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (CI12250; Basic Brown No. 16), 3-[(4-Amino-2,5-dimethoxyphenyl)azo]-N,N,N-trimethylbenzolaminiumchlorid (CI112605, Basic Orange No. 69), 1-[(4-Amino-2-nitrophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid, 1-[(4-Amino-3-nitrophenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-2-naphthol-chlorid (CI12251; Basic Brown No. 17), 3,7-Diamino-2,8-dimethyl-5-phenylphenazinium-chlorid (CI50240; Basic Red No. 2), 1,4-Dimethyl-5-[(4-(dimethylamino)phenyl)azo]-1,2,4-triazolium-chlorid (CI11055; Basic Red No. 22), 2-Hydroxy-1-[(2-methoxyphenyl)azo]-7-(trimethylammonio)-naphthalin-chlorid (CI12245; Basic Red No. 76), 2-[2-((2,4-Dimethoxyphenyl)amino)ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indol-1-ium-chlorid (CI48055; Basic Yellow No. 11); 3-Methyl-1-phenyl-4-[(3-(trimethylammonio)phenyl)azo]-pyrazol-5-on-chlorid (CI12719; Basic Yellow No. 57), Di[4-(dimethylamino)phenyl]iminomethanhydrochlorid (CI41000; Basic Yellow No. 2), Bis[4-(diethylamino)phenyl]phenylcarbenium-hydrogensulfat (1:1) (CI42040; Basic Green No. 1), Di(4-(dimethylamino)phenyl)-phenylmethanol (CI42000; Basic Green No. 4), 1-(2-Morpholiniumpropylamino)-4-hydroxy-9,10-anthrachinon-methylsulfat, 1-[(3-(Dimethyl-propylaminium)propyl)amino]-4-(methylamino)-9,10-anthrachinon-chlorid.

Neutrale Azofarbstoffe:

1- [Di (2-hydroxyethyl) amino] -3-methyl-4- [(4-nitrophenyl) azo] -benzol (CI11210, Disperse Red No. 17), 1- [Di (2-hydroxyethyl) amino] -4- [(4-nitrophenyl) azo] -benzol (Disperse Black No. 9), 4- [(4-Aminophenyl) azo] -1- [di (2-hydroxyethyl) amino] -3-methylbenzol (HC Yellow No. 7), 2,6-Diamino-3- [(pyridin-3-yl) azo] -pyridin, 2- [(4-(Acetylamino) phenyl) azo] -4-methylphenol (CI11855; Disperse Yellow No. 3).

Saure Farbstoffe:

6-Hydroxy-5- [(4-sulfophenyl) azo] -2-naphthalinsulfonsäure-dinatriumsalz (CI15985; Food Yellow No. 3; FD&C Yellow No. 6), 2,4-Dinitro-1-naphthol-7-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI10316; Acid Yellow No. 1; Food Yellow No. 1), 2- (Indan-1,3-dion-2-yl) chinolin-x,x-sulfonsäure (Gemisch aus Mono- und Disulfonsäure) (CI47005; D&C Yellow No. 10; Food Yellow No. 13; Acid Yellow No. 3), 5-Hydroxy-1- (4-sulfophenyl) -4- [(4-sulfophenyl) azo] pyrazol-3-carbonsäure-trinatriumsalz (CI19140; Food Yellow No. 4; Acid Yellow No. 23), 9- (2-Carboxyphenyl) -6-hydroxy-3H-xanthen-3-on (CI45350; Acid Yellow No. 73; D&C Yellow No. 8), 4- [(4-Amino-3-sulfophenyl) azo] benzolsulfonsäure-dinatriumsalz (CI13015, Acid Yellow No. 9), 5- [(2,4-Dinitrophenyl) amino] -2-phenylamino-benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI10385; Acid Orange No. 3), 4- [(2,4-Dihydroxyphenyl) azo] -benzolsulfonsäure Mononatriumsalz (CI14270; Acid Orange No. 6), 4- [(2-Hydroxynaphth-1-yl) azo] -benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI15510; Acid Orange No. 7), 4- [(2,4-Dihydroxy-3- [(2,4-dimethylphenyl) azo] phenyl) azo] -benzolsulfonsäure-natriumsalz (CI20170; Acid Orange No. 24), 4-Hydroxy-3- [(4-sulfonaphth-1-yl) azo] -1-naphthalin-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI14720; Acid Red No. 14), 4-Hydroxy-3- [(2-methoxyphenyl) azo] -1-naphthalinsulfonsäure-mononatriumsalz (CI14710; Acid Red No. 4), 6-Hydroxy-5- [(4-sulfonaphth-1-yl) azo] -2,4-naphthalin-disulfonsäure-trinatriumsalz (CI16255; Ponceau 4R; Acid Red No. 18), 3-Hydroxy-4- [(4-sulfonaphth-1-yl) azo] -2,7-naphthalin-

- disulfonsäure-trinatriumsalz (CI16185; Acid Red No. 27), 8-Amino-1-hydroxy-2-(phenylazo)-3,6-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI17200; Acid Red No. 33), 5-(Acetylamino)-4-hydroxy-3-[(2-methylphenyl)azo]-2,7-naphthalin-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI18065; Acid Red No. 35), 2-(3-Hydroxy-2,4,5,7-tetraiod-dibenzopyran-6-on-9-yl)-benzoesäure-dinatriumsalz (CI45430; Acid Red No. 51), N-[6-(Diethylamino)-9-(2,4-disulfophenyl)-3H-xanthen-3-yliden]-N-ethylethanammonium-hydroxid, inneres Salz, Natriumsalz (CI45100; Acid Red No. 52), 8-[(4-(Phenylazo)phenyl)azo]-7-
- 10 naphthol-1,3-disulfonsäure-dinatriumsalz (CI27290; Acid Red No. 73), 2',4',5',7'-Tetrabrom-3',6'-dihydroxyspiro[isobenzofuran-1(3H),9']-[9H]xanthen]-3-on-dinatriumsalz (CI45380 Acid Red No. 87), 2',4',5',7'-Tetrabrom-4,5,6,7-tetrachlor-3',6'-dihydroxyspiro[isobenzofuran-1(3H),9']-[9H]xanthen]-3-on-
- 15 dinatriumsalz (CI45410; Acid Red No. 92), 3',6'-Dihydroxy-4',5'-diiodospiro[isobenzofuran-1(3H),9']-[9H]-xanthen]-3-on-dinatriumsalz (CI45425; Acid Red No. 95), 2-Hydroxy-3-((2-hydroxynaphth-1-yl)azo)-5-nitrobenzolsulfonsäure-mononatriumsalz (CI15685; Acid Red No. 184), (2-Sulfophenyl)di[4-(ethyl((4-
- 20 sulfophenyl)methyl)amino)phenyl]-carbenium-dinatriumsalz Betain (CI42090; Acid Blue No. 9; FD&C Blue No. 1), 1,4-Bis[(2-sulfo-4-methylphenyl)amino]-9,10-anthrachinon-dinatriumsalz (CI 61570; Acid Green No. 25), Bis[4-(dimethylamino)phenyl]-(3,7-disulfo-2-hydroxynaphth-1-yl)carbenium-inneres Salz Mononatriumsalz
- 25 (CI44090; Food Green No. 4; Acid Green No. 50), Bis[4-(diethylamino)phenyl](2,4-disulfophenyl)carbenium-inneres Salz, Natriumsalz (2:1) (CI42045; Food Blue No. 3; Acid Blue No. 1), Bis[4-(diethylamino)phenyl](5-hydroxy-2,4-disulfophenyl)carbenium-inneres Salz, Calciumsalz (2:1) (CI42051; Acid Blue No. 3), 1-
- 30 Amino-4-(cyclohexylamino)-9,10-anthrachinon-2-sulfonsäure-natriumsalz (CI62045; Acid Blue No. 62), 1-Amino-4-(phenylamino)-9,10-anthrachinon-2-sulfonsäure (CI62055; Acid Blue No. 25), 2-(1,3-Dihydro-3-oxo-5-sulfo-2H-indol-2-yliden)-2,3-dihydro-3-oxo-1H-indol-5-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI73015; Acid Blue No. 74),

- 9- (2-Carboxyphenyl)-3- [(2-methylphenyl) amino]-6- [(2-methyl-4-sulfo-phenyl) amino] xanthylium-inneres Salz, mononatriumsalz (CI45190; Acid Violet No. 9), 1-Hydroxy-4- [(4-methyl-2-sulfo-phenyl) amino]-9,10-anthrachinon-natriumsalz (CI60730; D&C
- 5 Violett No. 2; Acid Violet No. 43), Bis[3-nitro-4- [(4-phenylamino)-3-sulfo-phenylamino]-phenyl]-sulfon (CI10410; Acid Brown No. 13), 5-Amino-4-hydroxy-6- [(4-nitrophenyl)azo]-3-(phenylazo)-2,7-naphthalin-disulfonsäure Dinatriumsalz (CI20470; Acid Black No. 1), 3-Hydroxy-4- [(2-hydroxynaphth-1-yl)azo]-7-
- 10 nitro-1-naphthalin-sulfonsäure-chromkomplex (3:2) (CI15711; Acid Black No. 52), 3- [(2,4-Dimethyl-5-sulfo-phenyl)azo]-4-hydroxy-1-naphthalin-sulfonsäure-dinatriumsalz (CI14700; Food Red No. 1; Ponceau SX; FD&C Red No. 4), 4-(Acetyl-amino)-5-hydroxy-6- [(7-sulfo-4- [(4-sulfo-phenyl)azo]naphth-1-yl)azo]-1,7-
- 15 naphthalindisulfonsäure-tetranatriumsalz (CI28440; Food Black No. 1), 3-Hydroxy-4- (3-methyl-5-oxo-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-4-ylazo)-naphthalin-1-sulfonsäure-natriumsalz, Chrom-Komplex (Acid Red No. 195).
- 20 Weitere zur Haarfärbung bekannte und übliche Farbstoffe, die in dem erfindungsgemäßen Färbemittel enthalten sein können, sind unter anderem in E. Sagarin, "Cosmetics, Science and Technology", Interscience Publishers Inc., New York (1957), Seiten 503 ff. sowie H. Janistyn, "Handbuch der Kosmetika und Riechstoffe", Band
- 25 3 (1973), Seiten 388 ff. und K. Schrader "Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika", 2. Auflage (1989), Seiten 782-815 beschrieben.

- Geeignete haarfärbende Pigmente sind im Anwendungsmedium praktisch
- 30 unlösliche Farbstoffe und können anorganisch oder organisch sein. Auch anorganisch-organische Mischpigmente sind möglich. Bei den Pigmenten handelt es sich vorzugsweise nicht um Nanopigmente. Die bevorzugte Teilchengröße beträgt 1 bis 200 μm , insbesondere 3 bis 150 μm , besonders bevorzugt 10 bis 100 μm . Bevorzugt sind

anorganische Pigmente. Die anorganischen Pigmente können natürlichen Ursprungs sein, beispielsweise hergestellt aus Kreide, Ocker, Umbra, Grünerde, gebranntem Terra di Siena oder Graphit. Bei den Pigmenten kann es sich um Weißpigmente wie z.B.

5 Titandioxid oder Zinkoxid, um Schwarzpigmente wie z.B. Eisenoxidschwarz, Buntpigmente wie z.B. Ultramarin oder Eisenoxidrot, um Glanzpigmente, Metalleffekt-Pigmente, Perlglanzpigmente sowie um Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzpigmente handeln, wobei vorzugsweise mindestens ein

10 Pigment ein farbiges, nicht-weißes Pigment ist. Geeignet sind Metalloxide, -hydroxide und -oxidhydrate, Mischphasenpigmente, schwefelhaltige Silicate, Metallsulfide, komplexe Metallcyanide, Metallsulfate, -chromate und -molybdate sowie die Metalle selbst (Bronzepigmente). Geeignet sind insbesondere Titandioxid (CI

15 77891), schwarzes Eisenoxid (CI 77499), gelbes Eisenoxid (CI 77492), rotes und braunes Eisenoxid (CI 77491), Manganviolett (CI 77742), Ultramarine (Natrium-Aluminiumsulfosilikate, CI 77007, Pigment Blue 29), Chromoxidhydrat (CI 77289), Eisenblau (Ferric Ferrocyanide, CI 77510), Carmine (Cochineal). Besonders bevorzugt

20 sind Pigmente auf Mica- bzw. Glimmerbasis welche mit einem Metalloxid oder einem Metalloxychlorid wie Titandioxid oder Wismutoxychlorid sowie gegebenenfalls weiteren farbgebenden Stoffen wie Eisenoxiden, Eisenblau, Ultramarine, Carmine etc. beschichtet sind und wobei die Farbe durch Variation der

25 Schichtdicke bestimmt ist. Derartige Pigmente werden beispielsweise unter den Handelsbezeichnung Rona[®], Colorona[®], Dichrona[®] und Timiron[®] von der Firma Merck, Deutschland vertrieben. Organische Pigmente sind z.B. die natürlichen Pigmente Sepia, Gummigutt, Knochenkohle, Kasseler Braun, Indigo,

30 Chlorophyll und andere Pflanzenpigmente. Synthetische organische Pigmente sind z.B. Azo-Pigmente, Anthrachinoide, Indigoide, Dioxazin-, Chinacridon-, Phthalocyanin-, Isoindolinon-, Perylen- und Perinon-, Metallkomplex-, Alkaliblau- und Diketopyrrolopyrrolpigmente.

Das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel enthält vorzugsweise zusätzlich mindestens einen haarpflegenden Stoff in einer Menge von 0,01 bis 10, besonders bevorzugt von 0,05 bis 5 Gew.-%.

- 5 Bevorzugte haarpflegende Stoffe sind Silikonverbindungen sowie kationaktive Stoffe, die auf Grund von kationischen oder kationisierbaren Gruppen, insbesondere primären, sekundären, tertiären oder quaternären Amingruppen eine Substantivität zu menschlichem Haar aufweisen. Geeignete kationaktive Stoffe sind
- 10 ausgewählt aus kationischen Tensiden, betainischen, amphoteren Tensiden, kationischen Polymeren, Silikonverbindungen mit kationischen oder kationisierbaren Gruppen, kationisch derivatisierten Proteinen oder Proteinhydrolysaten und Betain.
- 15 Geeignete Silikonverbindungen sind z.B. Polydimethylsiloxan (INCI: Dimethicon), α -Hydro- ω -hydroxypolyoxydimethylsilylen (INCI: Dimethiconol), cyclisches Dimethylpolysiloxan (INCI: Cyclomethicon), Trimethyl(octadecyloxy)silan (INCI: Stearoxy-trimethylsilan), Dimethylsiloxan/Glykol Copolymer (INCI:
- 20 Dimethicon Copolyol), Dimethylsiloxan/Aminoalkylsiloxan Copolymer mit Hydroxyendgruppen (INCI: Amodimethicon), Monomethylpolysiloxan mit Laurylseitenketten und Polyoxyethylen- und/oder Polyoxypropylenendketten, (INCI: Laurylmethicon Copolyol), Dimethylsiloxan/Glykol Copolymeracetat (INCI: Dimethiconcopolyol
- 25 Acetat), Dimethylsiloxan/Aminoalkylsiloxan Copolymer mit Trimethylsilylendgruppen (INCI: Trimethylsilylamodimethicon). Bevorzugte Silikonpolymere sind Dimethicone, Cyclomethicone und Dimethiconole. Auch Mischungen von Silikonpolymeren sind geeignet wie z.B. eine Mischung aus Dimethicon und Dimethiconol. Die
- 30 vorstehend in Klammern angegebenen Bezeichnungen entsprechen der INCI Nomenklatur (International Cosmetic Ingredients), wie sie zur Kennzeichnung kosmetischer Wirk- und Hilfsstoffe bestimmt sind.

Üblicherweise können dem erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel weitere bekannte kosmetische Zusatzstoffe beigelegt werden, z.B. nichtfestigende, nichtionische Polymere wie Polyethylenglykole, nichtfestigende, anionische und natürliche Polymere sowie deren

5 Mischungen in einer Menge von vorzugsweise 0,01 bis 50 Gew.%. Auch Parfümöle in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.%, Trübungsmittel wie Ethylenglykoldistearat in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.%,

10 Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionischen Tenside wie Fettalkoholsulfate, ethoxylierte Fettalkohole, Fettsäurealkanolamide wie die Ester der hydrierten Rizinusölfettsäuren in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.%, außerdem Feuchthaltemittel, Anfärbestoffe, Lichtschutzmittel, Antioxidantien und Konservierungsstoffe in einer Menge von 0,01

15 bis 10 Gew.%.

Figur 1 zeigt schematisch das Verfahren zur Herstellung einer abrufbaren permanenten Frisurenform. Eine Haarsträhne wird auf einen Wickelkörper gewickelt und mit einer erfindungsgemäßen, ein

20 vernetzbares Macromer enthaltenden Lösung besprüht. Durch Bestrahlung mit einer geeigneten Energiequelle, z.B. einer UV-Lampe wird die gewünschte permanente Form fixiert. Zum Schluß wird der Wickelkörper entfernt.

25 Figur 2 zeigt die Deformation einer permanenten Frisurenform und Wiederherstellung der permanenten Form aus der temporären Form. Die Haarlocke in der permanenten Form hat die Länge l_0 . Die Locke in der deformierten Form hat die Länge l_1 . Die Locke in der wiederhergestellten Form hat die Länge l_2 . Der

30 Wiederherstellungsgrad (Recovery) berechnet sich nach: $\text{Recovery} = (l_1 - l_2) / (l_1 - l_0)$.

Als Maß zur Beurteilung der Formgedächtniseigenschaften einer Zusammensetzung kann der Memory-Faktor dienen, in welchem sowohl

35 die Umformbarkeit einer permanenten Frisurenform in eine temporäre

- Form (Formfaktor) als auch die Rückstellung der permanenten Form aus der temporären Form (Rückstellfaktor, Wiederherstellungsgrad) berücksichtigt werden. Wird von einer glatten Strähne ausgegangen, auf die eine Lockenform als permanente Form aufgeprägt wird und
- 5 auf die anschließend eine zweite, glatte Form als temporäre Form aufgeprägt wird, so kann der Formfaktor bestimmt werden nach folgenden Kriterien:

| Grad der Glättung | Formfaktor |
|--|------------|
| Durchgehend stark wellig | 0 |
| Schwach wellig von Ansatz bis Spitze | 1 |
| Haaransatz glatt, Spitze als Locke | 2 |
| Haaransatz glatt, Krümmung in der Spitze | 3 |
| Durchgehend glatt von Ansatz bis Spitze | 4 |

Der Rückstellfaktor kann bestimmt werden nach folgenden Kriterien:

| Grad der Rückstellung der permanenten Form | Rückstellfaktor |
|--|-----------------|
| 0% | 0 |
| 30% | 1 |
| 40% | 2 |
| 50% | 3 |
| 60% | 4 |
| 75% | 5 |
| 100% | 6 |

10

Der Memory-Faktor M ergibt sich aus dem jeweiligen Formfaktor f, dem maximalen Formfaktor F=4, dem jeweiligen Rückstellfaktor r und dem maximalen Rückstellfaktor R=6 gemäß

$$M = (f/F) * (r/R) * 100$$

15

Der Memoryfaktor soll idealerweise nicht unter 25 liegen, bevorzugt zwischen 25 und 33,3, besonders bevorzugt zwischen 37 und 100.

20

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern.

Beispiele

Beispiel 1: Haarbehandlung mit einem Thermoset

Formgedächtnispolymer

| | |
|---|----------|
| | A |
| Poly(ϵ -caprolacton)dimethacrylat ¹⁾ | 2 g |
| THF | Ad 100 g |

- 5 ¹⁾ hergestellt gemäß Beispiel 2 der WO 99/42147
 Auf glatte Haarsträhnen einer Länge von je 19 cm wurden ca. 1 g der
 Zusammensetzung aufgebracht. Die Strähnen wurden auf Wickler
 gewickelt und getrocknet. Anschließend wurde auf ca. 65 bis 70°C
 erwärmt und photochemisch (UV-Licht; Hg-Lampe oder Gesichtsbräuner)
 10 ausgehärtet. Nach Aushärtung und Abkühlung auf Raumtemperatur wurden
 die Wickler entfernt. Die Locken (aufgeprägte permanente Form)
 hatten eine Länge von 8 cm.

- 15 Zur Simulation einer Deformation durch Kaltverformung wurden die
 Locken mit einem Gewicht von je 25 g beschwert und a) 1 Stunde, b)
 2 Stunden und c) 3 Stunden bei Raumtemperatur ausgehängt. Die
 Längen der Locken nach Deformation betrugen a) 10 cm, b) 10 cm und
 c) 11,2 cm.

- 20 Nach Abnahme der Gewichte wurde auf ca. 65-70°C erwärmt. Die
 Locken zogen sich spontan zusammen auf Längen von a) 8 cm, b) 8 cm
 und c) 8,3 cm. Dies entspricht Wiederherstellungsgraden der
 aufgeprägten Frisurenform von a) 100 %, b) 100 % und c) 91 %. Der
 Wiederherstellungsgrad (Recovery) berechnet sich nach (vgl. Figur
 25 2): $\text{Recovery} = (l_1 - l_2) / (l_1 - l_0)$

- Zur Aufprägung einer zweiten Frisurenform (temporäre Form) wurde
 eine gewellte Strähne (Locke) einer Länge von 3,2 cm auf ca. 65-
 70°C erwärmt, auf ihre ursprüngliche, volle Länge von 6,3 cm
 30 gestreckt und abgekühlt. Bei erneuter Erwärmung auf ca. 65-70°C
 zog sich die Locke spontan zusammen auf eine Länge von 3,9 cm.

Dies entspricht einem Wiederherstellungsgrad der aufgeprägten Frisurenform von 77 %.

Beispiele 2 bis 31: Haarbehandlung mit Formgedächtnispolymer

- 5 Es wurden Zusammensetzungen hergestellt aus jeweils 2 Gew.% Macromer in einem Ethanol/Wasser-Gemisch (50/50) mit den folgenden Macromeren bzw. Macromermischungen mit den folgenden Gewichtsverhältnissen

| | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|--------------------|-----|------|-----|------|----|------|----|------|
| PEG (4k) -DMA | 100 | 100 | | | | | | |
| PEG (8k) -DMA | | | 100 | 100 | 70 | 70 | 80 | 80 |
| PPG- (475) - MA | | | | | 30 | 30 | 20 | 20 |
| Initiator | - | AiBN | - | AiBN | - | AiBN | - | AiBN |

| | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 |
|--------------------|----|------|----|------|----|------|----|------|
| PEG (8k) -DMA | 70 | 70 | 80 | 80 | 70 | 70 | 80 | 80 |
| PEG- (526) - MA | 30 | 30 | 20 | 20 | | | | |
| PPG- (430) - MA | | | | | 30 | 30 | 20 | 20 |
| Initiator | - | AiBN | - | AiBN | - | AiBN | - | AiBN |

10

| | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 |
|-----------------------|----|------|----|------|----|------|----|------|
| PEG (8k) -DMA | 70 | 70 | 80 | 80 | 70 | 70 | 80 | 80 |
| NoO- PPG (400) -MA | 30 | 30 | 20 | 20 | | | | |
| MeO-PEG- (300) -MA | | | | | 30 | 30 | 20 | 20 |
| Initiator | - | AiBN | - | AiBN | - | AiBN | - | AiBN |

| | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | 31 |
|---------------|----|----|----|----|----|----|
| PEG (8k) -DMA | 70 | 70 | 80 | 80 | | |
| MeO- | 30 | 30 | 20 | 20 | | |

| | | | | | | |
|--------------------|---|------|---|------|-----|------|
| PPG (200) -MA | | | | | | |
| PEG (10k) - DMA | | | | | 100 | 100 |
| Initiator | - | AiBN | - | AiBN | - | AiBN |

Die Anwendung der Zusammensetzungen 2 bis 31 erfolgte wie bei Beispiel 1 beschrieben mit ähnlichen Ergebnissen.

Beispiele 32 bis 41: Haarbehandlung mit Formgedächtnispolymer

5

Es wurden Zusammensetzungen hergestellt aus jeweils 2 Gew.% Macromer in THF mit den folgenden Macromeren bzw. Macromermischungen mit den folgenden Gewichtsverhältnissen:

| | 32 | 33 | 34 | 35 | 36 | 37 | 38 | 39 | 40 | 41 |
|-----------------------|-----|------|-----|------|----|------|----|------|----|------|
| PLGA (7k) - DMA | 100 | 100 | | | | | | | | |
| PCL (10k) - DMA | | | 100 | 100 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 |
| NoO- PPG (400) -MA | | | | | 30 | 30 | | | | |
| NoO- PPG (475) -MA | | | | | | | 30 | 30 | | |
| PEG (526) -MA | | | | | | | | | 30 | 30 |
| Initiator | - | AiBN | - | AiBN | - | AiBN | - | AiBN | - | AiBN |

10 Die Anwendung der Zusammensetzungen 32 bis 41 erfolgte wie bei Beispiel 1 beschrieben mit ähnlichen Ergebnissen.

Beispiel 42: Haarbehandlung mit Formgedächtnispolymer

15 Es wurde eine Zusammensetzung hergestellt aus 2 Gew.% PLGA(7k) -DMA Macromer in Ethylacetat und auf das Haar aufgebracht. Nachdem das Haar in Form gebracht wurde, wurde die Form durch Bestrahlung mit UV-Licht fixiert.

Die Herstellung der in den Beispielen 2 bis 42 verwendeten Makromere erfolgte analog wie in der WO 99/42147 beschrieben.

Die in den Beispielen verwendeten Abkürzungen bedeuten:

5 PEG(4k)-DMA, PEG(8k)-DMA, PEG(10k)-DMA:

Poly(ethylenglykol)-dimethacrylat

PPG-(475)-MA, PPG-(430)-MA: Poly(propylenglykol)-methacrylat

PEG-(526)-MA: Poly(ethylenglykol)-methacrylat

NoO-PPG(400)-MA, NoO-PPG(475)-MA:

10 Nonyl-poly(propylenglykol)-methacrylat

MeO-PEG-(300)-MA: Methyl-poly(ethylenglykol)-methacrylat

MeO-PPG(200)-MA: Methyl-poly(propylenglykol)-methacrylat

PLGA(7k)-DMA: Poly(L-lactid-co-glycolid)-dimethacrylat

PCL(10k)-DMA: Poly(ϵ -caprolacton)-dimethacrylat

15

Patentansprüche

1. Verfahren zur Haarbehandlung, wobei

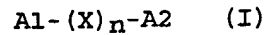
- 5 - eine Zusammensetzung, welche mindestens ein vernetzbares
Makromer, welches nach Vernetzung ein Formgedächtnispolymer
bildet, auf das Haar aufgebracht wird, wobei das Makromer
a) vernetzbare Bereiche enthält, die durch chemische
Bindungen vernetzbar sind und
10 b) thermoplastische Bereiche enthalten, die nicht chemisch
vernetzbar sind,
- vorher, gleichzeitig oder anschließend das Haar in eine
bestimmte (permanente) Form gebracht wird und
- anschließend die Form durch chemische Vernetzung des
15 Makromers unter Ausbildung des Formgedächtnispolymer
fixiert wird,
wobei das Formgedächtnispolymer mindestens eine
Übergangstemperatur T_{trans} aufweist.

2. Verfahren zur Haarbehandlung, wobei

- 20 - eine durch ein Verfahren nach Anspruch 1 programmierte
Frisur (permanente Form) auf eine Temperatur oberhalb T_{trans}
erwärmt wird,
- das Haar in eine zweite (temporäre) Form gebracht wird und
- die zweite Form durch Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb
25 T_{trans} fixiert wird.

3. Verfahren zur Wiederherstellung einer zuvor durch ein Verfahren
nach Anspruch 1 programmierten Frisur (permanente Form), wobei
eine Frisur in einer temporären Form gemäß Anspruch 2 oder
30 eine durch Kaltverformung deformierte Frisur auf eine
Temperatur oberhalb T_{trans} erwärmt wird.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das vernetzbare Makromer ausgewählt ist aus Verbindungen der allgemeinen Formel



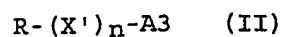
- 5 wobei A1 und A2 für reaktive, chemisch vernetzbare Gruppen stehen und $-(X)_n-$ für ein divalentes, thermoplastisches Polymer- oder Oligomersegment steht.

- 10 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das vernetzbare Makromer ausgewählt ist aus mit mindestens zwei Acrylat- oder Methacrylatgruppen substituierten Polyestern, Oligoestern, Polyalkylenglykolen, Oligoalkylenglykolen, Polyalkylencarbonaten und Oligoalkylencarbonaten.

- 15 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das vernetzbare Makromer ausgewählt ist aus Poly(ϵ -caprolacton)-dimethacrylat, Poly(DL-lactid)-dimethacrylat, Poly(L-lactid-co-glycolid)-dimethacrylat, Poly(ethylenglykol)dimethacrylat, Poly(propylenglykol)dimethacrylat, PEG-block-PPG-block-PEG-
20 dimethacrylat, Poly(ethylenadipat)-dimethacrylat, Hexamethylencarbonatdimethacrylat.

- 25 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in der Zusammensetzung zusätzlich ein Makromer mit nur einer end- oder seitenständigen, chemisch reaktiven Gruppe enthalten ist.

- 30 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das zusätzliche Makromer ausgewählt ist aus Verbindungen der allgemeinen Formel



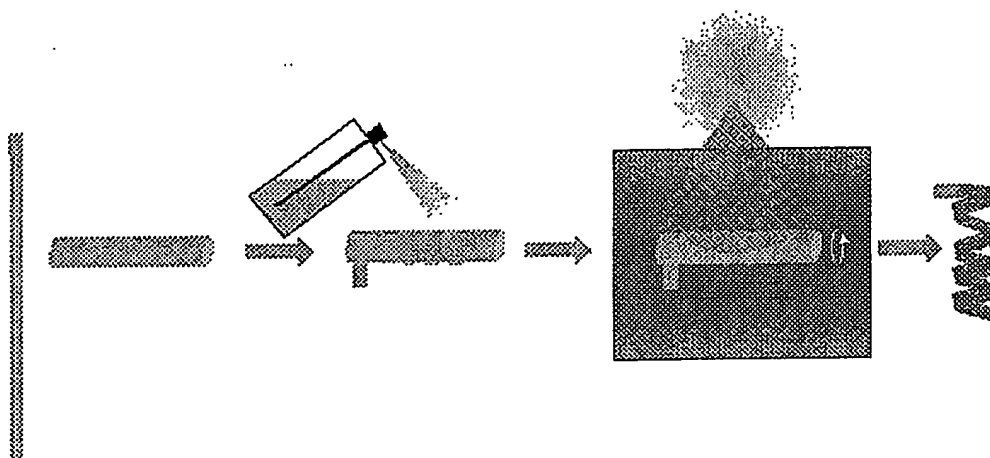
- wobei R für einen monovalenten organischen Rest, A3 für eine reaktive, chemisch vernetzbare Gruppe und $-(X')_n-$ für ein

divalentes, thermoplastisches Polymer- oder Oligomersegment steht.

- 5 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das zusätzliche Makromer ausgewählt ist aus mit einer Acrylat- oder Methacrylatgruppe substituierten Polyalkylenglykolen, deren Monoalkylether sowie deren Blockcopolymere.
- 10 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das zusätzliche, mit nur einer chemisch reaktiven Gruppe substituierte Makromer ausgewählt ist aus Poly-(ethylenglykol)monoacrylat, Poly(propylenglykol)monoacrylat und deren Monoalkylether.
- 15 11. Kosmetische Zusammensetzung enthaltend in einer geeigneten kosmetischen Grundlage mindestens ein zu einem Formgedächtnispolymer vernetzbares Makromer, wobei das Formgedächtnispolymer mindestens eine Übergangstemperatur T_{trans} aufweist und wobei das Makromer
- 20 a) vernetzbare Bereiche enthält, die durch chemische Bindungen vernetzbar sind und
- b) thermoplastische Bereiche enthält, die nicht chemisch vernetzbar sind.
- 25 12. Zusammensetzung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das vernetzbare Makromer zu 0,01 bis 25 Gew.% enthalten ist.
- 30 13. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 11 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich 0,01 bis 25 Gew.% mindestens eines zusätzlichen Makromers mit nur einer end- oder seitenständigen, chemisch reaktiven Gruppe und/oder mindestens ein Wirkstoff, ausgewählt aus haarpflegenden Stoffen, haarfestigenden Stoffen und haarfärbenden Stoffen enthalten ist.

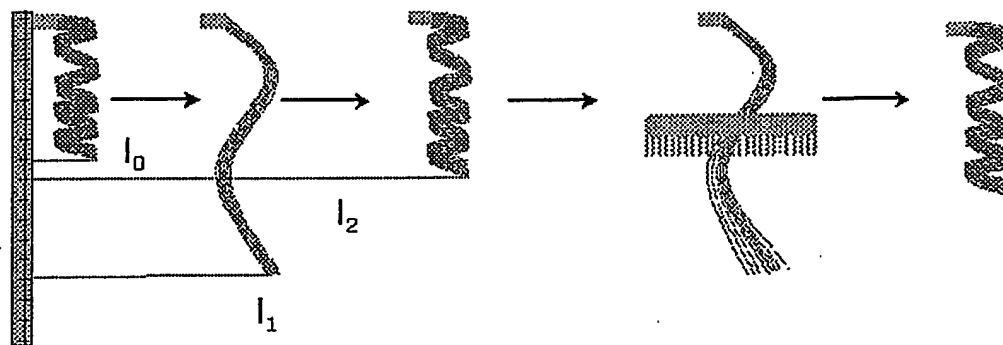
14. Kosmetisches Mittel enthaltend eine Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass es in Form einer Lotion, einer Sprühlotion, einer Creme, eines Gels, eines Gelschaums, eines Aerosolsprays, eines Non-aerosolsprays, eines Aerosolschaums, eines Non-aerosolschaums, einer O/W- oder W/O-Emulsion, einer Mikroemulsion oder eines Haarwachses vorliegt.
- 10 15. Verwendung von zu Formgedächtnispolymeren vernetzbaren Makromeren zur Haarbehandlung, wobei die Makromere
- a) vernetzbare Bereiche enthalten, die durch chemische Bindungen vernetzbar sind und
- b) thermoplastische Bereiche enthalten, die nicht chemisch vernetzbar sind
- 15 und wobei die Formgedächtnispolymere mindestens eine Übergangstemperatur T_{trans} aufweisen.

Figur 1:



5

Figur 2:



10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/03735

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 213 (C-0942), 20 May 1992 (1992-05-20) & JP 04 041416 A (NOEVIR CO LTD; OTHERS: 01), 12 February 1992 (1992-02-12) cited in the application abstract --- | 11-15 |
| X | DATABASE WPI Section Ch, Week 199214 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A12, AN 1992-109202 XP002251534 & JP 04 050234 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 19 February 1992 (1992-02-19) abstract --- -/-- | 11-15 |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

*** Special categories of cited documents:**

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

18 August 2003

Date of mailing of the International search report

01/09/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Boeker, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/03735

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | EP 0 422 693 A (THORATEC LAB CORP) 17 April 1991 (1991-04-17) page 3, line 8 - page 4, line 6; claims --- | 1-15 |
| A | US 6 156 842 A (S. HOENIG ET AL.) 5 December 2000 (2000-12-05) column 8, line 9 - line 23 --- | 1-15 |
| A | WO 99 42528 A (MNEMOSCIENCE GMBH ; LANGER ROBERT S (US)) 26 August 1999 (1999-08-26) claims --- | 1-15 |
| A | WO 99 42147 A (MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY) 26 August 1999 (1999-08-26) claims --- | 1-15 |
| A | A. LENDLEIN ET AL.: "AB-polymer networks based on oligo(epsilon-caprolactone) segments showing shape-memory properties" PROC. NATL. ACAD. SCI. USA, vol. 98, no. 3, January 2001 (2001-01), pages 842-847, XP002251532 the whole document --- | 1-15 |
| T | A. LENDLEIN ET AL.: "Formgedächtnispolymere" ANGEWANDTE CHEMIE, vol. 114, no. 12, 17 June 2002 (2002-06-17), pages 2138-2162, XP002251533 Weinheim the whole document ----- | 1-15 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/03735

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|---|--|
| JP 04041416 | A | 12-02-1992 | NONE | |
| JP 4050234 | A | 19-02-1992 | JP 2008258 C JP 7047642 B | 11-01-1996 24-05-1995 |
| EP 0422693 | A | 17-04-1991 | EP 0422693 A2 AT 124072 T AU 5302086 A DE 3650342 D1 EP 0211851 A1 JP 62501778 T US 5506300 A WO 8603980 A1 US 5814705 A | 17-04-1991 15-07-1995 29-07-1986 27-07-1995 04-03-1987 16-07-1987 09-04-1996 17-07-1986 29-09-1998 |
| US 6156842 | A | 05-12-2000 | AU 3077999 A BR 9908806 A CA 2322571 A1 CN 1299395 T EP 1062273 A1 JP 2002506105 T NO 20004499 A TW 479063 B WO 9946327 A1 ZA 9901938 A | 27-09-1999 18-12-2001 16-09-1999 13-06-2001 27-12-2000 26-02-2002 08-11-2000 11-03-2002 16-09-1999 10-09-2000 |
| WO 9942528 | A | 26-08-1999 | AU 758800 B2 AU 3308499 A BR 9908339 A CA 2316945 A1 EP 1062278 A2 HU 0102138 A2 JP 2002504585 T PL 342996 A1 TR 200002451 T2 WO 9942528 A2 US 2003055198 A1 US 6388043 B1 | 27-03-2003 06-09-1999 02-10-2001 26-08-1999 27-12-2000 28-09-2001 12-02-2002 16-07-2001 21-03-2001 26-08-1999 20-03-2003 14-05-2002 |
| WO 9942147 | A | 26-08-1999 | AU 751861 B2 AU 2784599 A BR 9907968 A CA 2316190 A1 EP 1056487 A1 HU 0100466 A2 JP 2002503524 T PL 342899 A1 TR 200002450 T2 WO 9942147 A1 US 6160084 A | 29-08-2002 06-09-1999 17-10-2000 26-08-1999 06-12-2000 28-06-2001 05-02-2002 16-07-2001 22-01-2001 26-08-1999 12-12-2000 |

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A61K7/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 213 (C-0942), 20. Mai 1992 (1992-05-20) & JP 04 041416 A (NOEVIR CO LTD; OTHERS: 01), 12. Februar 1992 (1992-02-12) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung --- | 11-15 |
| X | DATABASE WPI Section Ch, Week 199214 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A12, AN 1992-109202 XP002251534 & JP 04 050234 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 19. Februar 1992 (1992-02-19) Zusammenfassung --- -/- | 11-15 |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. August 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

01/09/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Boeker, R

| C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH GEGEHENE UNTERLAGEN | | |
|--|--|--------------------|
| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| A | EP 0 422 693 A (THORATEC LAB CORP) 17. April 1991 (1991-04-17) Seite 3, Zeile 8 -Seite 4, Zeile 6; Ansprüche ---- | 1-15 |
| A | US 6 156 842 A (S. HOENIG ET AL.) 5. Dezember 2000 (2000-12-05) Spalte 8, Zeile 9 - Zeile 23 ---- | 1-15 |
| A | WO 99 42528 A (MNEMOSCIENCE GMBH ; LANGER ROBERT S (US)) 26. August 1999 (1999-08-26) Ansprüche ---- | 1-15 |
| A | WO 99 42147 A (MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY) 26. August 1999 (1999-08-26) Ansprüche ---- | 1-15 |
| A | A. LENDLEIN ET AL.: "AB-polymer networks based on oligo(epsilon-caprolactone) segments showing shape-memory properties" PROC. NATL. ACAD. SCI. USA, Bd. 98, Nr. 3, Januar 2001 (2001-01), Seiten 842-847, XP002251532 das ganze Dokument ---- | 1-15 |
| T | A. LENDLEIN ET AL.: "Formgedächtnispolymere" ANGEWANDTE CHEMIE, Bd. 114, Nr. 12, 17. Juni 2002 (2002-06-17), Seiten 2138-2162, XP002251533 Weinheim das ganze Dokument ----- | 1-15 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03735

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|---|--|
| JP 04041416 | A | 12-02-1992 | KEINE | |
| JP 4050234 | A | 19-02-1992 | JP 2008258 C JP 7047642 B | 11-01-1996 24-05-1995 |
| EP 0422693 | A | 17-04-1991 | EP 0422693 A2 AT 124072 T AU 5302086 A DE 3650342 D1 EP 0211851 A1 JP 62501778 T US 5506300 A WO 8603980 A1 US 5814705 A | 17-04-1991 15-07-1995 29-07-1986 27-07-1995 04-03-1987 16-07-1987 09-04-1996 17-07-1986 29-09-1998 |
| US 6156842 | A | 05-12-2000 | AU 3077999 A BR 9908806 A CA 2322571 A1 CN 1299395 T EP 1062273 A1 JP 2002506105 T NO 20004499 A TW 479063 B WO 9946327 A1 ZA 9901938 A | 27-09-1999 18-12-2001 16-09-1999 13-06-2001 27-12-2000 26-02-2002 08-11-2000 11-03-2002 16-09-1999 10-09-2000 |
| WO 9942528 | A | 26-08-1999 | AU 758800 B2 AU 3308499 A BR 9908339 A CA 2316945 A1 EP 1062278 A2 HU 0102138 A2 JP 2002504585 T PL 342996 A1 TR 200002451 T2 WO 9942528 A2 US 2003055198 A1 US 6388043 B1 | 27-03-2003 06-09-1999 02-10-2001 26-08-1999 27-12-2000 28-09-2001 12-02-2002 16-07-2001 21-03-2001 26-08-1999 20-03-2003 14-05-2002 |
| WO 9942147 | A | 26-08-1999 | AU 751861 B2 AU 2784599 A BR 9907968 A CA 2316190 A1 EP 1056487 A1 HU 0100466 A2 JP 2002503524 T PL 342899 A1 TR 200002450 T2 WO 9942147 A1 US 6160084 A | 29-08-2002 06-09-1999 17-10-2000 26-08-1999 06-12-2000 28-06-2001 05-02-2002 16-07-2001 22-01-2001 26-08-1999 12-12-2000 |